

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
2. OKTOBER 1944



REICHSPATENTAMT
PATENT-SCHRIFT

Nr 747 399

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

C 52389 IV d/12 0

1015



Dr. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Gesellschaft m. b. H. i. L. in Frankfurt, Main
Verfahren zum Adsorbieren der leichten Syntheseprodukte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reich vom 16. Januar 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 3. Februar 1944

Bei der Gewinnung von Treibstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch-Synthese wird üblicherweise in mehreren Stufen gearbeitet, wobei nach jeder Arbeitstufe die in dieser entstehenden Reaktionsprodukte mittels fester Adsorbentien, insbesondere aktiver Kohle oder Kieselgel, in an sich bekannter Weise herausgenommen und gewonnen werden.

Da technische Gase immer gewisse Mengen Verunreinigungen mit sich bringen, werden die Adsorptionsvorgänge in den einzelnen Stufen vielfach mehr oder minder beeinträchtigt durch Abscheidungen in den Poren der Adsorptionsstoffe, die durch den an den Adsorptionsvorgang sich anschließenden Ausdampfprozeß nicht mehr entfernt werden können. So schlagen sich beispielsweise im Gas nebel- oder dampfförmig vorhandene hochsiedende Reaktionsprodukte, wie Paraffine oder Öle, in den Poren der Kohle nieder, die wegen ihres geringen Dampfdruckes beim Ausdampfen nicht wieder ausgetrieben wer-

den. Es ist klar, daß diese die Adsorption beeinträchtigenden Abscheidungen sich mit der Zeit immer mehr anreichern und nach einer größeren Anzahl von Beladungen das Adsorptionsmittel derart schädigen, daß es seine Aufgabe nicht mehr in wirtschaftlicher Weise zu erfüllen vermag. Infolgedessen muß das Adsorptionsmittel von Zeit zu Zeit einer Regenerationsbehandlung unterworfen werden.

Es ist nun bekannt, Adsorptionsmittel, die bei der Behandlung kohlenwasserstoffhaltiger Gase durch Verharzen geschädigt wurden, durch Ausglühen oder Auswaschen mit Lösmitteln wieder aufnahmefähig zu machen. Die Glühbehandlung hat jedoch den Nachteil, daß das Adsorptionsmittel stets einem mehr oder minder großen Abbrand unterworfen ist, während die Lösemittelregeneration nicht immer gelingt, da die schädigenden Ablagerungen nicht in allen Fällen gleichartig sind und somit stets die Schwierigkeit der Wahl des Lösmittels besteht. Auch die bei der

13

Behandlung von Synthesegasen in den Adsorptionsmitteln sich abscheidenden Stoffe lassen sich durch die üblichen zum Zwecke der Regeneration bekannten Lösemittel nicht beseitigen.

Die Erfindung besteht nun darin, daß jeweils ein bei der Behandlung der Gase aus einer nachgeschalteten Stufe des Syntheseverfahrens geschädigtes Adsorptionsmittel zur Behandlung der Gase aus einer vorhergehenden Arbeitsstufe verwendet wird und hier der sich an die Adsorptionsbehandlung anschließende Ausdämpfeprozess derart geleitet wird, daß eine Verflüssigung von Syntheseprodukten während des Ausdämpfeprozesses in dem Adsorptionsmittel stattfindet.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, daß ein in einer nachgeschalteten Stufe geschädigtes Adsorptionsmittel bei Benutzung in einer vorhergehenden Stufe und bei nachfolgender Extraktionsausdampfung eine Regeneration erfährt. Das war nicht zu erwarten, da in der bzw. den ersten Stufen ebenfalls schädigende Stoffe, und zwar in der Regel in größerer Menge als in den nachgeschalteten Stufen, adsorbiert werden. Es war somit im Gegenteil anzunehmen, daß die Verwendung eines in einer späteren Stufe geschädigten Adsorptionsmittels selbst in einer vorangehenden Arbeitsstufe eine vermehrte Schädigung zur Folge haben würde. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall. Offenbar ist dies darauf zurückzuführen, daß das in der bzw. den ersten Stufen in größerer Menge als in den nachfolgenden Stufen adsorbierte Benzin sowohl auf die in der bzw. den ersten als auch in den nachgeschalteten Stufen abgelagerten Stoffe lösend wirkt.

Bei Ausführung des Verfahrens kann es zweckmäßig sein, das Adsorptionsmittel, bevor es in die vorhergehende Stufe eingesetzt wird, einer Zwischenregeneration in an sich bekannter Weise zu unterwerfen, damit das Adsorptionsmittel in der ersten Stufe von Anfang an auch bereits zu einem gewissen Maße seine Adsorptionsaufgabe zu erfüllen vermag. Diese kann in einer Lösemittel- oder Chemikalienvorbehandlung bestehen. Vorteilhaft unterwirft man das Adsorptionsmittel einer Zwischenbehandlung mit Gasen, beispielsweise Wasserdampf, Kohlensäure oder Stickstoff, bei Temperaturen, bei denen ein Abbrand an Kohlesubstanz nicht zu befürchten ist, die jedoch über den bei der Ausdampfung mit Wasserdampf üblichen liegen, z. B. bei Temperaturen zwischen 200° und 700°, insbesondere zwischen 350 und 500°. Weiterhin kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, das Adsorptionsmittel der Arbeits-

stufe, in der die Regeneration erfolgen soll, nur zum Teil aus einem geschädigten Adsorptionsmittel der nachfolgenden Stufe bestehen zu lassen. In diesem Falle ist es zweckmäßig, das zu regenerierende Adsorptionsmittel im unteren Teile des Adsorbers zu verwenden, da hier der stärkste Extraktionseffekt und mit Sicherheit eine schnelle Regeneration gewährleistet ist. Ebenso kann man natürlich aus der nachgeschalteten Stufe nur die hauptsächlich geschädigten Teile des Adsorptionsmittels zur Regeneration in die vorhergehende Stufe überführen und die weniger geschädigten Teile zunächst noch in der ersten Stufe bis zur vollen Schädigung belassen.

Das Verfahren der Erfindung wird nachfolgend durch Wiedergabe eines Verfahrensbeispiels näher erläutert.

Bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch arbeitet man gewöhnlich mit zwei Synthesestufen. Die Schaltung ist folgende:

1. Synthesestufe I.
Kondensationsstufe I.
Aktivkohleanlage I;
2. Synthesestufe II.
Kondensationsstufe II.
Aktivkohleanlage II.

Die Aktivkohleanlage I hat im wesentlichen die Aufgabe, Benzin zu adsorbieren, während die gasförmigen, leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe in der Hauptsache durchgelassen werden. In der Aktivkohleanlage II werden Benzin und Gasol gleichzeitig gewonnen.

In einer Anlage, die nach dem oben angegebenen Betriebsschema arbeitete, betrug die Anreicherung an Paraffin und anderen hochsiedenden Stoffen nach sechsmonatiger Betriebszeit in Aktivkohleanlage I etwa 3%, in der Aktivkohleanlage II etwa 15%. Die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle in Anlage II war durch die abgeschiedenen hochsiedenden Stoffe derartig vermindert, daß von einer genügenden Gasolausbeute nicht mehr die Rede sein konnte.

Der Erfindungsvorschrift entsprechend wurden nun Aktivkohleanlage I und Aktivkohleanlage II miteinander vertauscht, so daß nunmehr Aktivkohleanlage II im wesentlichen der Benzinadsorption diene, während Aktivkohleanlage I zur gleichzeitigen Gewinnung von Gasol und Benzin entsprechend dem oben angegebenen Betriebsschema bestimmt war. Nach dieser Umschaltung ergab die nunmehr an zweiter Stelle arbeitende Aktivkohleanlage I sofort eine volle Leistung hinsichtlich Benzin- und Gasolgewinnung. Die nunmehr an erster Stelle arbeitende Aktivkohleanlage II ergab zwar zunächst keine volle Leistung, sie belud sich jedoch trotz der Restbelastung an hochsiedenden Stoffen noch aus

reichend hoch mit Benzin, so daß nennenswerte Benzinverluste nicht auftraten.

Nach der ersten Ausdampfung der jetzt an erster Stelle arbeitenden Aktivkohleanlage II war deren Beladung an hochsiedenden Stoffen von 15 auf 1,4 % heruntergegangen, und nach einigen Tagen betrug infolge der häufig erfolgenden Ausdämpfungen (drei- bis sechsmal täglich) die Beladung der Kohle an hochsiedenden Stoffen nur noch 5 bis 8 %. Nach mehreren Wochen war sie auf das dieser Synthesstufe typische Niveau von 4 % heruntergegangen. Damit hatte die Aktivkohle der Anlage II ihre Ausgangsaktivität zurück-
erhalten.

Die an zweiter Stelle arbeitende Aktivkohleanlage I wurde so lange betrieben, bis die Beladung der Kohle etwa 15 % betrug und somit eine genügende Gasolausbeute nicht mehr möglich war. Nach diesem Zeitpunkt wurden die beiden Aktivkohleanlagen wieder umgeschaltet, derart, daß die in ihrer Adsorptionsfähigkeit geschädigte Aktivkohleanlage I wieder an erster Stelle kam, die inzwischen regenerierte Aktivkohleanlage II dagegen wieder an die zweite Stelle geschaltet wurde.

In dieser Weise wurden die Anlagen mehrfach wechselartig umgeschaltet und auf diese Weise die Aktivität der Kohlen lange Zeit auf einheitlicher Höhe gehalten, so daß ein Kohleersatz bzw. eine durchgreifendere Regeneration über eine beträchtliche Zeitdauer nicht erforderlich war.

Die Regenerationswirkung in der an erster Stelle arbeitenden Aktivkohleanlage ist darauf zurückzuführen, daß infolge der hohen Benzinkonzentration in der Kohle bei jedesmaligem Ausdämpfen eine Extraktionswirkung auftritt, unter deren Einfluß die hochsiedenden Stoffe aufgelöst, insbesondere die Harze entfernt werden, während in den nach-

folgenden Stufen beim Ausdämpfen eine nur ungenügende Extraktionswirkung eintritt, weil in diesen das Adsorbens mit zu geringen Mengen Benzin beladen wird, die zur Herbeiführung einer ausreichenden Regeneration nicht genügen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zum Adsorbieren der leichten Synthesprodukte aus den in den verschiedenen nacheinander geschalteten Stufen der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff anfallenden Gasen mit Hilfe von Adsorptionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß ein bei der Behandlung der Gase aus einer nachgeschalteten Stufe des Syntheseverfahrens geschädigtes Adsorptionsmittel zur Behandlung der Gase aus einer vorhergehenden Arbeitsstufe verwendet wird und hier der sich an die Adsorptionsbehandlung anschließende Ausdampfprozeß derart geleitet wird, daß eine Verflüssigung von Synthesprodukten während des Ausdampfprozesses in dem Adsorptionsmittel selbst stattfindet.

Zur Abgrenzung des Anmeldegegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

- deutsche Patentschriften Nr. 393 865, 577 318;
- französische Patentschriften Nr. 774 408, 788 286;
- Brennstoff-Chemie Bd. 17 (1936), S. 24 bis 29;
- Kausch, Das Kieselsäuregel und die Bleichorden, Berlin 1927, S. 241 bis 255; Ergänzungsband Berlin 1935, S. 72 bis 78.